

Rec'd PCT/PTO 03 MAY 2005



REC'D 09 DEC 2003

WIPO

PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 102 56 265.2

Anmeldetag: 03. Dezember 2002

Anmelder/Inhaber: BASF Coatings AG,
Münster, Westf/DE

Bezeichnung: Beschichtungsstoff, Verfahren zu seiner Herstellung
und seine Verwendung zur Herstellung hafter,
korrosionshemmender Beschichtungen

IPC: C 09 D, C 08 J

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 20. November 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Beschichtungsstoff, Verfahren zu seiner Herstellung und seine Verwendung zur Herstellung hafter, korrosionshemmender Beschichtungen

Die vorliegende Erfindung betrifft einen neuen, mit aktinischer Strahlung härtbaren Beschichtungsstoff. Außerdem betrifft die vorliegende Erfindung ein neues Verfahren zur Herstellung eines mit aktinischer Strahlung härtbaren Beschichtungsstoffs. Des Weiteren betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung des neuen Beschichtungsstoffs oder des mit Hilfe des neuen Verfahrens hergestellten Beschichtungsstoffs für die Herstellung hafter, korrosionshemmender Beschichtungen, insbesondere Coils-Coatings, speziell Primerschichten.

Um haftere, korrosionshemmende Beschichtungen auf Metallbändern oder Coils, insbesondere aus den üblichen und bekannten Gebrauchsmetallen, wie Zink, Aluminium oder blanker, galvanisierter, elektroverzinkter und phosphatisierter Stahl, mit Hilfe des Coils-Coatings-Verfahrens (Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, Seite 617, »Walzlackierung«, und Seite 55, »Bandbeschichtung«) zu erzielen, ist es notwendig, die Oberfläche der Metallbänder einer Vorbehandlung zu unterziehen. Dies stellt aber im Rahmen des Coils-Coatings-Verfahrens einen zusätzlichen Verfahrensschritt dar, auf den man aber aus wirtschaftlichen und technischen Gründen verzichten möchte.

Bekanntermaßen dienen Primerschichten der Haftvermittlung zwischen der Metalloberfläche und den darüber liegenden Beschichtungen. Sie können auch in gewissem Umfang zum Korrosionsschutz beitragen. Üblicherweise werden sie aus pigmentierten, lösemittelhaltigen, thermisch härtbaren Beschichtungsstoffen hergestellt. Dies erfordert aber aufwendige Anlagen zum Absaugen und Entsorgen der emittierten Lösemittel, und die Coils müssen auf hohe Temperaturen ("peak metal temperatures", PMT) aufgeheizt werden, um die applizierten Beschichtungsstoffe in der für das Coil-Coating-Verfahren notwendigen Geschwindigkeit auszuhärten. Es wäre daher in hohem Maße wünschenswert, lösemittelfreie, mit aktinischer Strahlung rasch härtbare Beschichtungsstoffe für die Herstellung von Primerschichten zur Verfügung zu haben.

Pigmentfreie, lösemittelfreie, mit aktinischer Strahlung härtbare Beschichtungsstoffe (100%-Systeme) sind grundsätzlich bekannt. Werden diese Beschichtungsstoffe aber so hoch pigmentiert, wie es für einen ausreichenden Korrosionsschutz eigentlich notwendig wäre, werden sie zu viskos, um beim Coil-Coatings-Verfahren mit Hilfe des Walzauftrags problemlos oder überhaupt appliziert zu werden. Stattdessen müssen höhere Applikationstemperaturen und/oder vergleichsweise aufwendige Extrusionsanlagen mit Breitschlitzdüsen angewandt werden, was beides von Nachteil für das Coil-Coatings-Verfahren ist.

10

Um einen guten Schutz vor Weisskorrosion, d.h. der Bildung von Zinkcarbonat aus Zinkoxid und atmosphärischem Kohlendioxid und Wasser, von Zink oder verzinkten Oberflächen mit Hilfe von lösemittelfreien, strahlenhärtbaren Beschichtungsstoffen alleine zu gewähren, müssten diese die rasche Bildung einer Zinkphosphatschicht auf der Metalloberfläche fördern. Dies wäre aber nur bei einem pH-Wert < 4 der Fall.

15

Dann könnten jedoch die üblichen und bekannten, chromatfreien, korrosionshemmenden Pigmente auf der Basis von Phosphaten und Silikaten nicht mehr eingesetzt werden, denn diese sind basisch und rufen eine hohe Viskosität und thixotropes Verhalten der Beschichtungsstoffe hervor.

20

Die üblichen und bekannten, strahlenhärtbaren, wässrigen Dispersionen dagegen werden stets mit Aminen neutralisiert, was die Weisskorrosion fördert. Sie haben einen vergleichsweise niedrigen Festkörpergehalt im Bereich von etwa 35 bis 40 Gew.-%, was zu einem besonders hohen Energieaufwand für das schnelle Verdampfen ("flash-off") des Wassers führt. Nicht zuletzt bleiben die resultierenden Beschichtungen thermoplastisch und sind daher als Primerschichten nicht geeignet.

25

30

Die üblichen und bekannten, strahlenhärtbaren, wässrigen Dispersionen auf der Basis von acrylatgruppenhaltigen Oligomeren sind zwar leicht sauer und haben einen etwas höheren Festkörpergehalt im Bereich von etwa 50 Gew.-%, sie haben

aber einen sehr hohen Gehalt an oberflächenaktiven Verbindungen, wie Netzmittel und Emulgatoren. Sie reduzieren die Zwischenschichthaftung und die Korrosionsschutzwirkung und können im Grunde nur als Additive zur Erhöhung der Oberflächenreaktivität der Pigmente und der Verbesserung ihrer
5 Dispergierung dienen.

Die üblichen und bekannten, strahlenhärtbaren Dispersionen auf der Basis von Polyacrylsäure enthalten zahlreiche freie Carboxylgruppen und koagulieren daher sofort in sauren, wässrigen Medien.

10

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, einen neuen, pigmentierten, mit aktinischer Strahlung härtbaren, von organischen Lösemitteln im wesentlichen oder völlig freien Beschichtungsstoff bereitzustellen, der die Nachteile des Standes der Technik nicht mehr länger aufweist, sondern der sich leicht herstellen
15 lässt, hochreaktiv und dennoch lagerstabil ist, sich besonders leicht und problemlos insbesondere im Rahmen des Coils-Coatings-Verfahrens applizieren lässt und bei niedrigen Härtungstemperaturen sehr rasch und ohne Emission flüchtiger organischer Verbindungen ausgehärtet werden kann und Beschichtungen, insbesondere Coil-Coatings, speziell Primerlackierungen, liefert,
20 die auch auf nicht vorbehandelten Metalloberflächen, insbesondere der Oberfläche von Gebrauchsmetallen, wie Zink, Aluminium oder blanker, galvanisierter, elektroverzinkter und phosphatierter Stahl, eine besonders hohe Haftung, eine besonders hohe Zwischenschichthaftung zu den darüber liegenden Beschichtungen und eine hervorragende Korrosionsschutzwirkung, insbesondere
25 gegen Weisskorrosion, haben.

Demgemäß wurde der neue, mit aktinischer Strahlung härtbare, von organischen Lösemitteln im wesentlichen oder völlig freie, flüssige Beschichtungsstoff in Form einer Wasser-in-Öl-Dispersion und eines pH-Werts < 5 gefunden, enthaltend

30

(A) mindestens einen Bestandteil, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus niedermolekularen, oligomeren und polymeren organischen Verbindungen,

die mindestens eine mit aktinischer Strahlung aktivierbare Gruppe enthalten, sowie luft- und oxidativ trocknenden Alkydharzen,

5 (B) mindestens einen sauren Ester von Polyphosphorsäure und mindestens einer Verbindung (b 1), enthaltend mindestens eine Hydroxylgruppe und mindestens eine mit aktinischer Strahlung aktivierbare Gruppe,

10 (C) mindestens einen sauren Ester von Monophosphorsäure und mindestens einer Verbindung (c 1), enthaltend mindestens eine Hydroxylgruppe und mindestens eine mit aktinischer Strahlung aktivierbare Gruppe, und

(D) mindestens ein saures, korrosionshemmendes Pigment auf der Basis von Polyphosphorsäure.

15 Im Folgenden wird der neue Beschichtungsstoffe als »erfindungsgemäßer Beschichtungsstoff« bezeichnet.

Außerdem wurde das neue Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs durch Vermischen seiner Bestandteile und Homogenisieren
20 der resultierenden Mischung gefunden, bei dem man

(1) mindestens ein Pigment (D) in einem Teil von mindestens einem Ester (B), mindestens einem Ester (C), Wasser sowie einem Teil des Bestandteils oder der Bestandteile (A) vermischt und die resultierende Mischung auf
25 einem Mahlaggregat mahlt, wodurch eine Pigmentanreicherung (1) resultiert, und

(2) einen weiteren Teil des Bestandteils oder der Bestandteile (A) sowie einen weiteren Teil von mindestens einem Ester (C) miteinander vermischt und
30 die resultierende Mischung homogenisiert, wodurch die Komplettiermischung (2) resultiert,

- (3) wonach man die Pigmentanreicherung (1) und die Komplettiermischung (2) miteinander vermischt und die resultierende Mischung homogenisiert, wodurch der Beschichtungsstoff (3) resultiert.

- 5 Im Folgenden wird das neue Verfahren als »erfindungsgemäßes Verfahren« bezeichnet.

Im Hinblick auf den Stand der Technik war es überraschend und für den Fachmann nicht vorhersehbar, dass die Aufgabe, die der vorliegenden Erfindung

- 10 zugrunde lag, mit Hilfe des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs und des erfindungsgemäßen Verfahrens gelöst werden konnte.

Insbesondere war es überraschend, dass die erfindungsgemäß bezweckte Korrosionsschutzwirkung des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs mit Hilfe
15 von Pigmenten (D), die ursprünglich für völlig andere Anwendungszwecke, wie etwa die Härtung von Wasserglas (vgl. Th. Staffel, F. Wahl, S. Weber und R. Glaum, »Kälte und Feuchte - na und? Polymere Aluminiumphosphate als Wasserglashärter«, Farbe & Lack, Jahrgang 108, Heft 10, Seiten 103 bis 109, 2002), vorgesehen waren, erreicht werden konnte.

20

Noch mehr war es überraschend, dass der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff die Nachteile des Standes der Technik nicht mehr länger aufwies, sondern sich leicht herstellen ließ, hochreaktiv und dennoch lagerstabil war, sich besonders leicht und problemlos insbesondere im Rahmen des Coils-Coatings-Verfahrens
25 applizieren ließ und bei niedrigen Härtungstemperaturen sehr rasch und ohne Emission flüchtiger organischer Verbindungen ausgehärtet werden konnte und Beschichtungen, insbesondere Coil-Coatings, speziell Primerlackierungen, lieferte, die auch auf nicht vorbehandelten Metalloberflächen, insbesondere der Oberfläche von Gebrauchsmetallen, wie Zink, Aluminium oder blanker,
30 galvanisierter, elektroverzinkter und phosphatierter Stahl, eine besonders hohe Haftung, eine besonders hohe Zwischenschichthaftung zu den darüber liegenden Beschichtungen und eine hervorragende Korrosionsschutzwirkung, insbesondere gegen Weisskorrosion, hatte.

Der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff ist flüssig, d. h., er enthält zwar feste, nichtflüssige Bestandteile, er ist aber bei Raumtemperatur und unter den üblichen und bekannten Bedingungen der Herstellung, der Lagerung und der Applikation in einem fluiden Zustand, sodass er mit Hilfe der üblichen und bekannten, beim Coil-Coating-Verfahren angewandten Applikationsmethoden verarbeitet werden kann.

Der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff liegt als eine Wasser-in-Öl-Dispersion vor, bei der die diskontinuierliche wässrige Phase in der kontinuierlichen organischen Phase feinteilig dispergiert ist. Der Durchmesser der Tröpfchen der wässrigen Phase kann breit variieren; vorzugsweise liegt er bei 10 nm bis 1000 µm, insbesondere 100 nm bis 800 µm. Die Bestandteile des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs sind ihrer Hydrophilie oder Hydrophobie (vgl. Römpp Online, 2002, »Hydrophobie«, »Hydrophilie«) entsprechend über die wässrige Phase und organischen Phase verteilt oder liegen als separate feste Phase vor.

Der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff bzw. seine wässrige Phase weist einen pH-Wert < 5, vorzugsweise < 4 und insbesondere von 3 bis 3,5 auf.

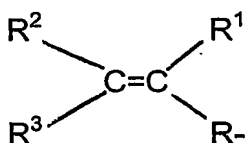
Der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff ist im wesentlichen oder völlig frei von organischen Lösemitteln. D. h., dass sein Gehalt an organischen Lösemitteln < 5, vorzugsweise < 3 und bevorzugt < 1 Gew.-% ist. Insbesondere liegt der Gehalt unterhalb der Nachweisgrenzen der üblichen und bekannten qualitativen und quantitativen Nachweismethoden für organische Lösemittel.

Der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff enthält mindestens einen Bestandteil, vorzugsweise mindestens zwei und insbesondere mindestens drei Bestandteile, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus niedermolekularen, oligomeren und polymeren, organischen Verbindungen, die mindestens eine, insbesondere eine oder mindestens zwei, mit aktinischer Strahlung aktivierbare Gruppe(n) enthalten, sowie luft- und oxidativ trocknenden Alkydharzen.

Unter aktinischer Strahlung ist elektromagnetische Strahlung, wie nahes Infrarot (NIR), sichtbares Licht, UV-Strahlung, Röntgenstrahlung oder Gammastrahlung, insbesondere UV-Strahlung, und Korpuskularstrahlung, wie Elektronenstrahlung, Alphastrahlung, Betastrahlung, Protonenstrahlung oder Neutronenstrahlung, insbesondere Elektronenstrahlung, zu verstehen.

Die mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Gruppen enthalten mindestens eine, insbesondere eine, mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindung. Hierunter wird eine Bindung verstanden, die bei Bestrahlen mit aktinischer Strahlung reaktiv wird und mit anderen aktivierten Bindungen ihrer Art Polymerisationsreaktionen und/oder Vernetzungsreaktionen eingeht, die nach radikalischen und/oder ionischen Mechanismen ablaufen. Beispiele geeigneter Bindungen sind Kohlenstoff-Wasserstoff-Einzelbindungen oder Kohlenstoff-Kohlenstoff-, Kohlenstoff-Sauerstoff-, Kohlenstoff-Stickstoff-, Kohlenstoff-Phosphor- oder Kohlenstoff-Silizium-Einzelbindungen oder -Doppelbindungen oder Kohlenstoff-Kohlenstoff-Dreifach-Bindungen. Von diesen sind die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen und -Dreifachbindungen vorteilhaft und werden deshalb erfindungsgemäß bevorzugt verwendet. Besonders vorteilhaft sind die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen, weswegen sie besonders bevorzugt verwendet werden. Der Kürze halber werden sie im Folgenden als „Doppelbindungen“ bezeichnet.

Vorzugsweise sind die Doppelbindungen in Gruppen der allgemeinen Formel I enthalten:



(I),

In der allgemeinen Formel I haben die Variablen die folgende Bedeutung:

R Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindung zum Kohlenstoffatom einer Carbonyloxygruppe und zweibindiger organischer Rest, vorzugsweise Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindung; und

5 R¹, R²
und R³ Wasserstoffatom und organischer Rest;

wobei mindestens zwei der Reste R, R¹, R² und R³ cyclisch miteinander verknüpft sein können.

10

Beispiele geeigneter zweibindiger organischer Reste R enthalten Alkylen-, Cycloalkylen- und/oder Arylengruppen oder sie bestehen aus diesen. Gut geeignete Alkylengruppen enthalten ein Kohlenstoffatom oder 2 bis 6 Kohlenstoffatome. Gut geeignete Cycloalkylengruppen enthalten 4 bis 10, insbesondere 6, Kohlenstoffatome. Gut geeignete Arylengruppen enthalten 6 bis 10, insbesondere sechs, Kohlenstoffatome.

20

Beispiele geeigneter organischer Reste R¹, R² und R³ enthalten Alkyl-, Cycloalkyl- und/oder Arylgruppen oder sie bestehen aus diesen. Gut geeignete Alkylgruppen enthalten ein Kohlenstoffatom oder 2 bis 6 Kohlenstoffatome. Gut geeignete Cycloalkylgruppen enthalten 4 bis 10, insbesondere 6, Kohlenstoffatome. Gut geeignete Arylgruppen enthalten 6 bis 10, insbesondere 6, Kohlenstoffatome.

25

Die organischen Reste R, R¹, R² und R³ können substituiert oder unsubstituiert sein. Die Substituenten dürfen jedoch nicht die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens stören und/oder die Aktivierung der Gruppen mit aktinischer Strahlung inhibieren. Vorzugsweise sind die organischen Reste R, R¹, R² und R³ unsubstituiert.

30

Beispiele für besonders gut geeignete Gruppen der allgemeinen Formel I sind Vinyl-, 1-Methylvinyl-, 1-Ethylvinyl-, Propen-1-yl, Styryl-, Cyclohexenyl-, Endomethylen cyclohexyl-, Norbornenyl- und Dicyclopentadienylgruppen, insbesondere Vinylgruppen.

Demnach handelt es sich bei den besonders bevorzugten, mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Gruppen um (Meth)Acrylat-, Ethacrylat-, Crotonat-, Cinnamat-, Cyclohexencarboxylat-, Endomethylen-cyclohexancarboxylat-,
5 Norbornencarboxylat- und Dicyclopentadiencarboxylatgruppen, insbesondere aber (Meth)Acrylatgruppen.

Beispiele gut geeigneter niedermolekularer Verbindungen (A) sind übliche und bekannte Reaktivverdünner (vgl. Römpp Online, 2002, »Reaktivverdünner«).

10 Vorzugsweise werden die Reaktivverdünner aus der Gruppe, bestehend aus Isobornylacrylat, Dicyclopentenyl-oxoethylacrylat, N-(2-Methacryloyloxyethyl)-ethylenharnstoff, Hydroxybutylacrylat, Hydroxyethylacrylat, Trimethylolpropantriacrylat, Ethylenglykoldiacrylat und Diethylenglykoldiacrylat, ausgewählt. Insbesondere werden alle der genannten Reaktivverdünner (A)
15 eingesetzt.

Oligomere organische Verbindungen (A) enthalten im allgemeinen 2 bis 15 monomere Bausteine; polymere organische Verbindungen (A) enthalten im allgemeinen mehr als 10 monomere Bausteine (vgl. auch Römpp Online, 2002,
20 »Oligomere«, »Polymere«).

Die oligomeren und polymeren organischen Verbindungen (A) können den unterschiedlichsten Oligomer- und Polymerklassen entstammen. Beispiele geeigneter Oligomer- und Polymerklassen sind statistisch, alternierend und/oder
25 blockartig aufgebaute lineare und/oder verzweigte und/oder kammartig aufgebaute Polyadditionsharze, Polykondensationsharze und (Co)Polymerisate von ethylenisch ungesättigten Monomeren. Zu diesen Begriffen wird ergänzend auf Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, Seite 457, »Polyaddition« und »Polyadditionsharze (Polyaddukte)«,
30 sowie Seiten 463 und 464, »Polykondensate«, »Polykondensation« und »Polykondensationsharze«, verwiesen.

Beispiele gut geeigneter Polyadditionsharze und/oder Polykondensationsharze (A) sind Polyester, Alkyde, Polyurethane, Polylactone, Polycarbonate, Polyether, Epoxidharz-Amin-Addukte, Polyharnstoffe, Polyamide oder Polyimide.

- 5 Beispiele gut geeigneter (Co)Polymerisate (A) sind (Meth)Acrylat(co)polymerisate und Polyvinylester, insbesondere (Meth)Acrylat(co)polymerisate.

Besonders bevorzugt werden Oligo- und Polyurethane (A) eingesetzt. Diese sind erhältlich aus üblichen und bekannten Diisocyanaten und Polyisocyanaten und

- 10 Verbindungen, die mindestens eine, insbesondere eine isocyanatreaktive funktionelle Gruppe und mindestens eine, insbesondere eine, der vorstehend beschriebenen, mit aktinischer Strahlung härtbaren Gruppen enthalten.

Als Diisocyanate und Polyisocyanate kommen grundsätzlich alle der üblichen und
15 bekannten, auf dem Lackgebiet verwendeten aliphatischen, cycloaliphatischen, aliphatisch-cycloaliphatischen, aromatischen, aliphatisch-aromatischen und/oder cycloaliphatisch-aromatischen Diisocyanate und Polyisocyanate und Polyisocyanataddukte in Betracht, welche auch als Lackpolyisocyanate bezeichnet werden.

20

Beispiele geeigneter Beispiele geeigneter Diisocyanate sind Isophorondiisocyanat (= 5-Isocyanato-1-isocyanatomethyl-1,3,3-trimethyl-cyclohexan), 5-Isocyanato-1-(2-isocyanatoethyl-1-yl)-1,3,3-trimethyl-cyclohexan, 5-Isocyanato-1-(3-isocyanatoprop-1-yl)-1,3,3-trimethyl-cyclohexan, 5-Isocyanato-(4-isocyanatobut-1-yl)-

- 25 1,3,3-trimethyl-cyclohexan, 1-Isocyanato-2-(3-isocyanatoprop-1-yl)-cyclohexan, 1-Isocyanato-2-(3-isocyanatoethyl-1-yl)cyclohexan, 1-Isocyanato-2-(4-isocyanatobut-1-yl)-cyclohexan, 1,2-Diisocyanatocyclobutan, 1,3-Diisocyanatocyclobutan, 1,2-Diisocyanatocyclopentan, 1,3-Diisocyanatocyclopentan, 1,2-Diisocyanatocyclohexan, 1,3-Diisocyanatocyclohexan, 1,4-

- 30 Diisocyanatocyclohexan, Dicyclohexylmethan-2,4'-diisocyanat, Dicyclohexylmethan-4,4'-diisocyanat, flüssiges Dicyclohexylmethan-4,4'-diisocyanat eines trans/trans-Gehalts von bis zu 30 Gew.-%, vorzugsweise 25 Gew.-% und insbesondere 20 Gew.-%, das durch Phosgenierung von Isomerengemischen

des Bis(4-aminocyclohexyl)methans oder durch fraktionierte Kristallisation von handelsüblichem Bis(4-isocyanatocyclohexyl)methan gemäß den Patentschriften DE 44 14 032 A 1, GB 1220717 A, DE 16 18 795 A 1 oder DE 17 93 785 A 1 erhältlich ist; Trimethylendiisocyanat, Tetramethylendiisocyanat, Pentamethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, Ethylethylendiisocyanat, Trimethylhexandiisocyanat, Heptamethylendiisocyanat oder Diisocyanate, abgeleitet von Dimerfettsäuren, wie sie unter der Handelsbezeichnung DDI 1410 von der Firma Henkel vertrieben und in den Patentschriften WO 97/49745 A und WO 97/49747 A beschrieben werden, insbesondere 2-Heptyl-3,4-bis(9-isocyanatononyl)-1-pentyl-cyclohexan, 1,2-, 1,4- oder 1,3-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan, 1,2-, 1,4- oder 1,3-Bis(2-isocyanatoeth-1-yl)cyclohexan, 1,3-Bis(3-isocyanatoprop-1-yl)cyclohexan oder 1,2-, 1,4- oder 1,3-Bis(4-isocyanatobut-1-yl)cyclohexan, m-Tetramethylxylylendiisocyanat (= 1,3-Bis-(2-isocyanatoprop-2-yl)-benzol, Toluylendiisocyanat oder Diphenylmethandiisocyanat.

Beispiele geeigneter Polyisocyanate auf Basis der vorstehend beschriebenen Diisocyanate sind isocyanatgruppenhaltige Polyurethanpräpolymere, die durch Reaktion von Polyolen mit einem Überschuß an mindestens einem der vorstehend beschriebenen Diisocyanate hergestellt worden sind, und/oder Isocyanurat-, Biuret-, Allophanat-, Iminooxadiazindion-, Urethan-, Harnstoff- und/oder Urettdiongruppen enthaltende Polyisocyanate. Bevorzugt werden Polyisocyanate verwendet, die im statistischen Mittel 2 bis 5 Isocyanatgruppen pro Molekül und Viskositäten von 100 bis 10.000, vorzugsweise 100 bis 5000 mPas aufweisen. Außerdem können die Polyisocyanate in üblicher und bekannter Weise hydrophil oder hydrophob modifiziert sein.

Beispiele geeigneter Herstellungsverfahren sind beispielsweise aus dem Patentschriften CA 2,163,591 A, US-A-4,419,513, US 4,454,317 A, EP 0 646 608 A, US 4,801,675 A, EP 0 183 976 A1, DE 40 15 155 A1, EP 0 303 150 A1, EP 0 496 208 A1, EP 0 524 500 A1, EP 0 566 037 A1, US 5,258,482 A1, US 5,290,902 A1, EP 0 649 806 A1, DE 42 29 183 A1 oder EP 0 531 820 A1 bekannt.

Außerdem kommen die hochviskosen Polyisocyanate, wie sie in der deutschen Patentanmeldung DE 198 28 935 A1 beschrieben werden, in Betracht.

Beispiele geeigneter isocyanatreaktiver funktioneller Gruppen sind
5 Hydroxylgruppen, Thiolgruppen und primäre und sekundäre Aminogruppen, insbesondere Hydroxylgruppen.

Beispiele besonders gut geeigneter Verbindungen, die eine isocyanatreaktive funktionelle Gruppe und eine mit aktinischer Strahlung aktivierbare Gruppe
10 enthalten, sind Monomere, welche mindestens eine Hydroxyl- oder Aminogruppe pro Molekül tragen, wie

- Hydroxyalkylester der Acrylsäure, Methacrylsäure oder einer anderen
15 alpha,beta-olefinisch ungesättigten Carbonsäure, die sich von einem Alkylenglykol ableiten, das mit der Säure verestert ist, oder die durch Umsetzung der alpha,beta-olefinisch ungesättigten Carbonsäure mit einem Alkylenoxid wie Ethylenoxid oder Propylenoxid erhältlich sind, insbesondere Hydroxyalkylester der Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure oder Itaconsäure, in denen die
20 Hydroxyalkylgruppe bis zu 20 Kohlenstoffatome enthält, wie 2-Hydroxyethyl-, 2-Hydroxypropyl-, 3-Hydroxypropyl-, 3-Hydroxybutyl-, 4-Hydroxybutylacrylat, -methacrylat, -ethacrylat, -crotonat, -maleinat, -fumarat oder -itaconat; oder Hydroxycycloalkylester wie 1,4-Bis(hydroxymethyl)cyclohexan-, Octahydro-4,7-methano-1H-inden-
25 dimethanol- oder Methylpropandiolmonoacrylat, -monomethacrylat, -monoethacrylat, -monocrotonat, -monomaleinat, -monofumarat oder -monoitaconat; Umsetzungsprodukte aus cyclischen Estern, wie z.B. epsilon-Caprolacton und diesen Hydroxyalkyl- oder -cycloalkylestern;
- 30 - olefinisch ungesättigte Alkohole wie Allylalkohol;

- Polyole wie Trimethylolpropanmono- oder diallylether oder Pentaerythritmono-, -di- oder -triallylether;
- 5 - Umsetzungsprodukte aus Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit dem Glycidylester einer in alpha-Stellung verzweigten Monocarbonsäure mit 5 bis 18 C-Atomen je Molekül, insbesondere einer Versatic®-Säure, oder anstelle des Umsetzungsproduktes eine äquivalenten Menge Acryl- und/oder Methacrylsäure, die dann während oder nach der Polymerisationsreaktion mit dem Glycidylester einer in alpha-Stellung verzweigten Monocarbonsäure mit 5 bis 18 C-Atomen je Molekül, insbesondere einer Versatic®-Säure, umgesetzt wird;
- 10 - Aminoethylacrylat, Aminoethylmethacrylat, Allylamin oder N-Methyliminoethylacrylat; und/oder
- 15 - Acryloxysilan-enthaltende Vinylmonomere, herstellbar durch Umsetzung hydroxyfunktioneller Silane mit Epichlorhydrin und anschließender Umsetzung des Reaktionsproduktes mit (Meth)acrylsäure und/oder Hydroxyalkyl- und/oder -cycloalkylestern der (Meth)Acrylsäure und/oder
- 20 weiterer hydroxylgruppehaltiger Monomere.

Insbesondere wird 4-Hydroxybutylacrylat verwendet.

Die Umsetzung der Diisocyanate und Polyisocyanate mit den Verbindungen mit
25 mindestens einer isocyanatreaktiven funktionellen Gruppe und mindestens einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Gruppe bietet keine methodischen Besonderheiten, sondern wird beispielsweise, wie in der internationalen Patentanmeldung WO 96/23836 A beschrieben, durchgeführt.

30 Luft- und oxidativ trocknende Alkydharze (A), wie Leinöl-, Sojaöl-, Safloröl- oder Ricinen-Alkydharze, sind an sich bekannte Verbindungen und werden beispielsweise Römpp Online, 2002, »Alkydharze«, beschrieben. Vorzugsweise

werden Alkydharze einer Öllänge oder Ölgehalts von 20 bis 60%, insbesondere 25 bis 60%. 45 bis 65, insbesondere 48 bis 60 Equ.-%, der in den ungesättigten Fettsäureresten des Alkydharzes (A) vorhandenen olefinisch ungesättigten Doppelbindungen sind konjugiert. Wegen seiner Öllänge oder Ölgehalts wird das
5 Alkydharz auch als mittelöliges oder mittelfettes Alkydharz bezeichnet.

Die ungesättigten Fettsäurereste der Alkydharze (A) leiten sich ab von ungesättigten Fettsäuren, wie Lauroleinsäure (Dodecensäure), Myristoleinsäure (Tetradecensäure), Palmitoleinsäure (Hexadecensäure), Ölsäure
10 (Octadecensäure), Gadoleinsäure (Eicosensäure), Erucasäure (Docosensäure), Ricinolsäure (12-Hydroxy-octadecensäure), Linolsäure (Octadecensäure), Linolensäure (Octadecatriensäure), Elaeostearinsäure, Eicosapentensäure oder Docosahexaensäure, die in pflanzlichen und tierischen Ölen, wie Rizinusöl, dehydratisiertes Rizinusöl (Castor Oil), Kokosöl, Palmöl, Erdnussöl, Baumwollöl,
15 Sojabohnenöl, Saffloröl, Sonnenblumenöl, OH-Sonnenblumenöl, Leinöl, erucareiches und erucaarmes Rüböl, Holzöl, Oiticicaöl, Schmalz, Talk, Spermöl und Heringsöl, vorkommen bzw. sich hieraus gewinnen lassen.

Die ungesättigten Fettsäuren sind handelsübliche Produkte und werden
20 beispielsweise von der Firma UNIQEMA unter den Marken Prifac ® oder Dedico ®, der Firma Henkel unter der Marke Isomerginsäure ® oder der Firma Akzo unter der Marke Nouracid ® vertrieben.

Der Gehalt an Fettsäureresten (Öllänge) und an Fettsäureresten mit konjugierten
25 Doppelbindungen kann vom Fachmann leicht über die Menge an Fettsäuren insgesamt und über das Verhältnis von olefinisch ungesättigten Fettsäuren ohne konjugierte Doppelbindungen zu olefinisch ungesättigten Fettsäuren mit konjugierten Doppelbindungen eingestellt werden.

30 Bekanntermaßen werden die Alkydharze (A) aus Polyolen und mehrwertigen Carbonsäuren und den vorstehend genannten, oxidativ trocknenden Fettsäuren hergestellt.

Beispiele geeigneter mehrwertiger Alkohol sind Glyzerin, Pentaerythrit, Trimethylolethan und Trimethylolpropan.

Beispiele geeigneter mehrwertiger Carbonsäuren sind Tetra- und
5 Hexahydrophthalsäure, Methylnadic Acid, Methyldomethylen- und 3,6-
Endomethylenetetrahydrophthalsäure sowie die entsprechenden Anhydride dieser
Säuren.

Die Alkydharze (A) können auch mit mindestens einer Modifizierungskomponente,
10 wie Öle, Naturharze, Phenolharze, Acrylatharze, Styrol, Epoxidharze, Siliconharze
oder Isocyanate, modifiziert sein.

Die Alkydharze (A) sind handelsübliche Produkte und werden beispielsweise unter
der Marke Alkydal ® R.35 von der Firma Bayer AG, Italkyd ® R35 von der Firma
15 Multi Resin vertrieben. Vorzugsweise sind die Alkydharze (A) im vorstehend
beschriebenen Sinne lösemittelfrei bzw. beispielsweise werden durch Destillation
von organischen Lösemitteln befreit.

Besonders vorteilhafte erfindungsgemäße Beschichtungsstoffe enthalten die
20 vorstehend beschriebenen Reaktivverdünner (A), die Oligomeren und Polymeren
(A) und die Alkydharze (A).

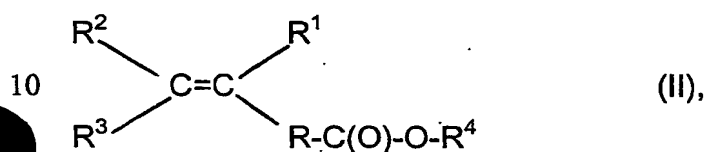
Der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff enthält mindestens einen,
insbesondere einen, sauren Ester von Polyphosphorsäure und mindestens einer
25 Verbindung (b 1), enthaltend mindestens eine, insbesondere eine, Hydroxylgruppe
und mindestens eine mit aktinischer Strahlung aktivierbare Gruppe. Beispiele
geeigneter, mit aktinischer Strahlung aktivierbarer Gruppen sind die vorstehend
beschriebenen. Der Gehalt der Polyphosphorsäure an Diphosphorpentoxid kann
breit variieren; vorzugsweise liegt er bei 60 bis 95, bevorzugt 70 bis 95 und
30 insbesondere 70 bis 90 Gew.-%.

Der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff enthält des Weiteren mindestens
einen, insbesondere einen, sauren Ester von Monophosphorsäure und

mindestens einer Verbindung (c 1), enthaltend mindestens eine Hydroxylgruppe und mindestens eine mit aktinischer Strahlung aktivierbare Gruppe. Beispiele geeigneter, mit aktinischer Strahlung aktivierbarer Gruppen sind die vorstehend beschriebenen.

5

Gut geeignete Verbindungen (b 1) und (c 1) werden aus der Gruppe, bestehend aus Carbonsäureester der allgemeinen Formel II:



15 worin die Variablen R, R¹, R² und R³ die vorstehend angegebene Bedeutung haben und die Variable R⁴ für einen hydroxylgruppenhaltigen, einbindigen organischen Rest steht;

ausgewählt.

20 Vorzugsweise enthält der einbindige organische Rest R⁴ mindestens einen Rest, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus hydroxylgruppenhaltigen Alkyl-, Cycloalkyl- und Arylresten, oder er besteht hieraus. Bevorzugt werden Alkylreste R⁴ eingesetzt. Besonders bevorzugt ist der hydroxylgruppenhaltige Alkylrest R⁴ ein Hydroxyethylrest, ein 2- oder 3-Hydroxypropylrest, ein 4-Hydroxybutylrest oder ein omega-Hydroxyoligocaprolactylrest.

25

Beispiele besonders gut geeigneter Verbindungen (b 1) sind 4-Hydroxybutylacrylat und Oligocaprolactonmonoacrylat, vorzugsweise mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 250 bis 500. Beispiele besonders gut geeigneter Ester (B) der Polyphosphorsäure sind 4-Acryloylbut-1-yl-polyphosphat und omega-Acryloyl-
30 oligocaprolacton-1-yl-polyphosphat.

Beispiele besonders gut geeigneter Verbindungen (c 1) sind Hydroxypropylmethacrylat und Hydroxyethylmethacrylat. Beispiele besonders gut

geeigneter Ester (C) der Monophosphorsäure sind 2-Methacryloyleth-1-yl-phoshat und 3-Methacryloylprop-1-yl-phoshat. Die Ester (C) sind handelsübliche Produkte die unter der Marke Sipomer ® von der Firma Rhodia als Netzmittel oder Emulgatoren vertrieben werden.

5

Nicht zuletzt enthält der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff mindestens ein, insbesondere einen, saures, korrosionshemmendes Pigment auf der Basis von Polyphosphorsäure. Vorzugsweise werden Aluminium- und Zinkpolyphosphate verwendet. Aluminiumpolyphosphate sind übliche und bekannte Produkte und werden beispielsweise unter der Marke Targon ® HS von BK Giulini vertrieben. Zinkpolyphosphate sind aus Polyphosphorsäure und Zinkoxid erhältlich. Vorzugsweise werden sie als wässrige Suspension eingesetzt.

10

Darüber hinaus kann der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff noch mindestens einen Zusatzstoff (E), insbesondere mindestens zwei Zusatzstoffe (E), in wirksamen Mengen enthalten.

15

Vorzugsweise wird Zusatzstoff (E) aus der Gruppe, bestehend aus Polyphosphorsäure, Trockenstoffen, von den Pigmenten (D) verschiedenen, organischen und anorganischen, farbigen und unbunten, optisch effektgebenden, elektrisch leitfähigen, magnetisch abschirmenden und fluoreszierenden Pigmenten, transparenten und opaken, organischen und anorganischen Füllstoffen, Nanopartikeln, Antiabsetzmitteln, von den Bestandteilen (A) verschiedenen, oligomeren und polymeren Bindemitteln, UV-Absorbern, Lichtschutzmitteln, Radikalfängern, Photoinitiatoren, Entlüftungsmitteln, Slipadditiven, Polymerisationsinhibitoren, Entschäumern, von den Bestandteilen (C) verschiedenen Emulgatoren und Netzmitteln, Haftvermittlern, Verlaufmitteln, Filmbildehilfsmitteln, rheologiesteuernenden Additiven und Flammenschutzmitteln; ausgewählt.

25

30

Besonders vorteilhafte Beschichtungsstoffe enthalten Polyphosphorsäure, Trockenstoffe, Photoinitiatoren, Nanopartikel, wie Aerosile, als Antiabsetzmittel und von den Bestandteilen (C) verschiedenen Emulgatoren und Netzmittel.

Der Gehalt des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs an den vorstehend beschriebenen Bestandteile kann breit variieren und richtet sich nach den Erfordernissen des Einzelfalls.

5

Vorzugsweise enthält der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff, bezogen auf den Festkörper, d. h. die Summe der Bestandteile, die die aus dem Beschichtungsstoff hergestellten Beschichtungen aufbauen, 1 bis 10, bevorzugt 1,5 bis 8 insbesondere 2 bis 6 Gew.-% an organisch gebundenem Diphosphorpentoxid.

10 Vorzugsweise enthält der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff, bezogen auf den Festkörper 5 bis 30, bevorzugt 8 bis 25 und insbesondere 10 bis 20 Gew.-% an organisch gebundenem Diphosphorpentoxid.

Vorzugsweise liegt der Festkörpergehalt des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs, jeweils bezogen auf seine Gesamtmenge, bei 70 bis 99, bevorzugt 75 bis 95 und insbesondere 70 bis 95 Gew.-%. Vorzugsweise liegt der Wassergehalt des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs, jeweils bezogen auf seine Gesamtmenge, bei 1 bis 30, bevorzugt 5 bis 25 und insbesondere 5 bis 30 Gew.-%.

20

Vorzugsweise liegt das Mengenverhältnis von Pigment (D) zu Bestandteil (A) bei $(D) : (A) = 1 : 0,5$ bis $1 : 10$, bevorzugt $1 : 1$ bis $1 : 8$ und insbesondere $1 : 1,5$ bis $1 : 6$.

25 Besonders vorteilhafte erfindungsgemäße Beschichtungsstoffe enthalten, jeweils bezogen auf ihre Festkörper,

- vorzugsweise 5 bis 35, bevorzugt 6 bis 30 und insbesondere 7 bis 25 Gew.-% eines Alkydharzes (A),

30

- vorzugsweise 5 bis 35, bevorzugt 6 bis 30 und insbesondere 7 bis 25 Gew.-% eines Oligourethans (A),

- vorzugsweise 15 bis 40, bevorzugt 70 bis 35 insbesondere 20 bis 30 Gew.-
% eines Gemischs von Reaktivverdünnern (A), vorzugsweise bestehend
aus Isobornylacrylat, Dicyclopentenyl oxyethylacrylat, N-(2-Methacryloyl eth-
1-yl) ethylenharnstoff, Hydroxybutylacrylat, Hydroxyethylacrylat,
5 Trimethylolpropantriacrylat, Ethylenglykoldiacrylat und
Diethylenglykoldiacrylat,

- vorzugsweise 1 bis 10, bevorzugt 2 bis 8 und insbesondere 3 bis 7 Gew.-%
eines Esters (B),

10

- vorzugsweise 0,1 bis 3, bevorzugt 0,2 bis 2 insbesondere 0,3 bis 1,5 Gew.-
% eines Esters (C),

15

- vorzugsweise 5 bis 40, bevorzugt 6 bis 35 und insbesondere 7 bis 30 Gew.-
% eines Pigments (D),

- vorzugsweise 0,1 bis 3, bevorzugt 0,2 bis 2 insbesondere 0,3 bis 1,5 Gew.-
% eines von (C) verschiedenen Netzmittels (E),

20

- vorzugsweise 0,01 bis 1, bevorzugt 0,02 bis 0,8 und insbesondere 0,03 bis
0,7 Gew.-% Nanopartikel (E),

- vorzugsweise 1 bis 10, bevorzugt 1,5 bis 9 besonderer 2 bis 8 Gew.-%
Polyphosphorsäure (E),

25

- vorzugsweise 1 bis 10, bevorzugt 1,5 bis 9 und insbesondere 2 bis 8 Gew.-
% eines Photoinitiators (E) und

30

- vorzugsweise 0,1 bis 3, bevorzugt 0,2 bis 2,5 und insbesondere 0,3 bis 2
Gew.-% eines Trockenstoffs (E).

Die Herstellung der Komponenten (I) und (II) erfolgt vorzugsweise durch
Vermischen der vorstehend beschriebenen Bestandteile in geeigneten

Mischaggregaten wie Rührkessel, Rührwerksmühlen, Extruder, Knetter, Ultraturrax, In-line-Dissolver, statische Mischer, Mikromischer, Zahnkranzdispergatoren, Druckentspannungsdüsen und/oder Microfluidizer. Vorzugsweise wird hierbei unter Ausschluss von Licht einer Wellenlänge $\lambda < 550$ nm oder unter völligem Ausschluss von Licht gearbeitet, um eine vorzeitige Vernetzung der Komponente (I) und gegebenenfalls einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Komponente (II) zu verhindern.

Die Herstellung des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs erfolgt vorzugsweise durch Vermischen der vorstehend beschriebenen Bestandteile in geeigneten Mischaggregaten wie Rührkessel, Rührwerksmühlen, Extruder, Knetter, Ultraturrax, In-line-Dissolver, statische Mischer, Mikromischer, Zahnkranzdispergatoren, Druckentspannungsdüsen und/oder Microfluidizer. Vorzugsweise wird hierbei unter Ausschluss von Licht einer Wellenlänge $\lambda < 550$ nm oder unter völligem Ausschluss von Licht gearbeitet, um eine vorzeitige Vernetzung zu verhindern.

Für den erfindungsgemäßen Beschichtungsstoff ist es von Vorteil, wenn er nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt wird. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird

(1) mindestens ein Pigment (D) mit einem Teil von mindestens einem Ester (B), mindestens einem Ester (C), Wasser sowie einem Teil des Bestandteils oder der Bestandteile (A) vermischt und die resultierende Mischung auf einem Mahlaggregat gemahlen, wodurch eine Pigmentanreicherung (1) resultiert, und

(2) ein weiterer Teil des Bestandteils oder der Bestandteile (A) sowie ein weiterer Teil von mindestens einem Ester (C) miteinander vermischt und die resultierende Mischung homogenisiert, wodurch die Kompletttermischung (2) resultiert,

(3) wonach man die Pigmentanreicherung (1) und die Komplettiermischung (2) miteinander vermischt und die resultierende Mischung homogenisiert, wodurch der Beschichtungsstoff (3) resultiert.

5 Für das Vermischen und Homogenisieren können die vorstehend beschriebenen Mischaggregate verwendet werden. Vorzugsweise wird die Pigmentanreicherung (1) bis zu einer Hegman-Feinheit von 1 bis 10, bevorzugt 1,5 bis 8 und insbesondere 2 bis 4 µm gemahlen. Dabei können die üblichen und bekannten Mahlaggregate, wie Perlmühlen und Rührwerksmühlen, angewandt werden.

10

Vorzugsweise werden die Pigmentanreicherung (1) und die Komplettiermischung (2) in einem Mengenverhältnis von (1) : (2) = 3 : 1 bis 0,33 : 1, bevorzugt 2,5 : 1 bis 1 : 1 und insbesondere 2 : 1 bis 1,2 : 1 miteinander vermischt.

15 Vorzugsweise werden zur Herstellung der Pigmentanreicherung (1) als Bestandteile (A) mindestens eines der vorstehend beschriebenen Alkydharze und mindestens eine, insbesondere mindestens zwei, der vorstehend beschriebenen, niedermolekularen, organischen Verbindungen verwendet.

20 Vorzugsweise werden zur Herstellung der Komplettiermischung (2) als Bestandteile (A) mindestens eines der vorstehend beschriebenen Alkydharze, mindestens eine, insbesondere mindestens zwei, der vorstehend beschriebenen niedermolekularen, organischen Verbindungen und mindestens eine, insbesondere eine, der vorstehend beschriebenen oligomeren oder polymeren,
25 organischen Verbindungen verwendet.

Des Weiteren kann zur Herstellung der Pigmentanreicherung (1) und der Komplettiermischung (2) mindestens einer der vorstehend beschriebenen Zusatzstoffe (E) verwendet werden. Vorzugsweise werden zur Herstellung der
30 Pigmentanreicherung (1) als Zusatzstoffe (E) mindestens ein, insbesondere ein, vom Ester (C) verschiedener Emulgator oder mindestens ein, insbesondere ein, von (C) verschiedenes Netzmittel sowie mindestens eine, insbesondere eine, Art von Nanopartikeln verwendet. Bevorzugt werden zur Herstellung der

Kompletttermischung (2) als Zusatzstoffe (E) Polyphosphorsäure, mindestens ein, insbesondere ein, Photoinitiator und mindestens ein, insbesondere ein, Trockenstoff verwendet.

5 Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden die Bestandteile (A) bis (E) vorzugsweise in solchen Mengen eingesetzt, dass die vorstehend beschriebenen bevorzugten Mengenverhältnisse der Bestandteile des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs resultieren.

10 Die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe sind hervorragend für die Herstellung von Beschichtungen aller Art geeignet. Insbesondere sind sie als Coil-Coating-Lacke geeignet. Außerdem eignen sie sich hervorragend für die Herstellung von Beschichtungen auf allen Gebrauchsmetallen, insbesondere auf blankem Stahl, galvanisiertem, elektroverzinktem und phosphatiertem Stahl, Zink
15 und Aluminium, auf Beschichtungen, insbesondere Primerlackierungen, und auf SMC (Sheet Moulded Compounds) und BMC (Bulk Moulded Compounds). Die erfindungsgemäßen Beschichtungen sind dabei hervorragend als Klarlackierungen, Decklackierungen, temporäre oder permanente Schutzschichten, Primerlackierungen, Versiegelungen und Antifingerabdruck-
20 Lackierungen, insbesondere aber als Primerlackierungen, geeignet.

Überraschenderweise erfüllen die erfindungsgemäßen Lackierungen, insbesondere die erfindungsgemäßen Primerlackierungen, auch auf nicht vorbehandelten Metalloberflächen, beispielsweise auf nicht vorbehandelten HDG
25 (hot dipped galvanized)-Stahl, mindestens die Anforderungen der Klasse IV der Spezifikation der Firma Usinor für Bauteile für die Außenanwendung insbesondere hinsichtlich der Haftung, der Flexibilität, der Härte, der Chemikalienbeständigkeit, der Zwischenschichthaftung und der Korrosionsschutzwirkung, in vollem Umfang.

30 Methodisch weist die Applikation der erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe keine Besonderheiten auf, sondern kann durch alle üblichen Applikationsmethoden, wie z.B. Spritzen, Rakeln, Streichen, Gießen, Tauchen, Träufeln oder Walzen erfolgen. Generell empfiehlt es sich, unter Ausschluss von

aktinischer Strahlung zu arbeiten, um eine vorzeitige Vernetzung der erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe zu vermeiden. Nach der Applikation kann das in dem erfindungsgemäßen Beschichtungsstoff enthaltene Wasser in einfacher Weise verdampft werden, was auch als flash-off bezeichnet wird.

5 Vorzugsweise geschieht dies durch die kurzzeitige induktive Aufheizung der Metallsubstrate.

Für die Härtung der applizierten erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe mit aktinischer Strahlung kommen Strahlenquellen wie Quecksilberhoch- oder -
10 niederdruckdampflampen oder Elektronenstrahlquellen in Betracht. Weitere Beispiele geeigneter Verfahren und Vorrichtungen zur Härtung mit aktinischer Strahlung werden in der deutschen Patentanmeldung DE 198 18 735 A 1, Spalte 10, Zeile 31 bis Spalte 11, Zeile 22; von R. Stephen Davidson in »Exploring the Science, Technology and Applications of U.V. and E.B. Curing«, Sita Technology
15 Ltd., London, 1999, Chapter I, »An Overview«, Seite 16, Figure 10, oder von Dipl.-Ing. Peter Klamann in »eltosch System-Kompetenz, UV-Technik, Leitfaden für Anwender«, Seite 2, Oktober 1998, beschrieben.

Vorzugsweise wird bei der Bestrahlung eine Strahlendosis von 100 bis 6.000,
20 vorzugsweise 200 bis 3.000, bevorzugt 300 bis 2.500 und besonders bevorzugt 500 bis 2.000 mJcm⁻² eingesetzt.

Dabei kann die Strahlenintensität breit variieren. Sie richtet sich insbesondere nach der Strahlendosis einerseits und der Bestrahlungsdauer andererseits. Die
25 Bestrahlungsdauer richtet sich bei einer vorgegebenen Strahlendosis nach der Band- oder Vorschubgeschwindigkeit der Substrate in der Bestrahlungsanlage und umgekehrt. Vorzugsweise liegt die Strahlenintensität bei 1×10^0 bis 3×10^5 , bevorzugt 2×10^0 bis 2×10^5 , besonders bevorzugt 3×10^0 bis $2,5 \times 10^5$ und insbesondere 5×10^0 bis 2×10^5 Wm⁻².

30 Es ist ein besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs, dass die Strahlenhärtung durch die oxidative Härtung an der Luft unterstützt werden

kann. Es ist noch ein weiterer besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs, dass er auch nur partiell gehärtet und in diesem Zustand mit mindestens einem weiteren, insbesondere mit einem mit aktinischer Strahlung härtbaren Beschichtungsstoff, überlackiert werden kann, wonach man alle applizierten Schichten gemeinsam mit aktinischer Strahlung härtet. Hierdurch werden die Prozesszeiten weiter verkürzt, und die Zwischenschichthaftung wird weiter verbessert. Insgesamt ist es aufgrund der Verwendung des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs nicht mehr notwendig, beim Coil-Coating-Verfahren die Metallfolien auf PMT von 240 °C und mehr zu erhitzen. Es erübrigt sich auch das Absaugen und Entsorgen flüchtiger organischer Verbindungen, sodass der apparative, sicherheitstechnische und energetische Aufwand signifikant reduziert werden kann.

Die resultierenden erfindungsgemäßen Beschichtungen sind hochflexibel, ohne Beschädigung sehr stark verformbar, chemikalienbeständig, witterungsbeständig, schwitzwasser- und salzwasserbeständig sowie von hoher Haftung zu den Substraten und anderen Beschichtungen. Bei alledem vermitteln sie noch einen hervorragenden optischen Eindruck.

20 Beispiele

Beispiel 1

Die Herstellung des Beschichtungsstoffs 1

Für die Herstellung des Beschichtungsstoffs 1 wurde zunächst eine Mischung aus 18,9 Gewichtsteilen eines Alkydharz einer Öllänge von 28%, eines massenmittleren Molekulargewichts von 10.000 bis 12.000 Dalton und einer Uneinheitlichkeit des Molekulargewichts < 5 auf Basis von Hexahydrophthalsäure und modifiziertem Sonnenblumenöl FA mit einem Anteil an konjugierten Doppelbindungen von 48 bis 62 Equ.-%, bezogen auf die Anzahl der vorhandenen Doppelbindungen (Edenor.® 6010 der Firma Henkel), 12,6 Gewichtsteilen Isobornylacrylat, 2 Gewichtsteilen Dicyclopentenyl oxyethylacrylat, 9

Gewichtsteilen eines Polyphosphorsäureesters von 4-Hydroxybutylacrylat (hergestellt durch die Umsetzung von 80 Gewichtsteilen 4-Hydroxybutylacrylat und 20 Gewichtsteilen Polyphosphorsäure eines Gehalts an Diphosphorpentoxid von 84 Gew.-%; Überschuss an 4-Hydroxybutylacrylat: 20 Gew.-%), 17,5
5 Gewichtsteilen deionisiertes Wasser, 7 Gewichtsteilen Laromer ® PE 55 WN (Monomergemisch aus Trimethylolpropantriacrylat, Ethylenglykoldiacrylat, 2-Hydroxyethylacrylat und Diethylenglykoldiacrylat, 50-prozentig in Wasser, Firma BASF Aktiengesellschaft), 1,5 Gewichtsteilen Rheolate ® 2001 (handelsübliches Netzmittel der Firma Elementis), 2 Gewichtsteilen 3-Methacryloylprop-1-yl-phosphat
10 (Sipomer ® DV 6661, handelsübliches Netzmittel der Firma Rhodia) und Aerosil ® 200 (handelsübliches Antiabsetzmittel der Firma Degussa) hergestellt. Die Mischung wurde in einem Ultraturrax während 20 Minuten bei einer Drehzahl von 1.800 homogenisiert.

15 Der Mischung wurden 30 Gewichtsteile eines Aluminiumpolyphosphats (Targon ® HS der Firma BK Giulini) zugesetzt. Die resultierende Pigmentanreibung wurde in einer Perlmühle auf eine Hegman-Feinheit von 2 bis 4 µm gemahlen.

Parallel dazu wurde eine Komplettiermischung aus 7,2 Gewichtsteilen des oben
20 beschriebenen Alkydharzes, 4,8 Gewichtsteilen Isobornylacrylat, 35 Gewichtsteilen des oben beschriebenen Polyphosphorsäureesters von 4-Hydroxybutylacrylat, 5,5 Gewichtsteilen Polyphosphorsäure (Gehalt an Diphosphorpentoxid: 84 Gew.-%), 28 Gewichtsteilen eines Oligourethans, hergestellt aus einem modifizierten Polyisocyanat-Präpolymer auf
25 Diphenylmethandiisocyanat-Basis (Desmodur ® 2010 der Firma Bayer AG) und 4-Hydroxybutylacrylat, 12 Gewichtsteilen Dicyclopentenylloxyethylacrylat, 5,5 Gewichtsteilen Irgacure ® 184 (handelsüblicher Photoinitiator der Firma Ciba Specialty Chemicals), 1,25 Gewichtsteilen Kobaltoctoat und 2,5 Gewichtsteilen N-(2-Methacryloyl-1-yl)ethylenharnstoff hergestellt.

30

62,5 Gewichtsteile der Pigmentanreibung wurde mit 37,5 Gewichtsteilen der Komplettiermischung vermischt, wonach man den resultierenden Beschichtungsstoff 1 homogenisierte.

Der Beschichtungsstoff 1 wies einen Festkörpergehalt von 85 Gew.-%, ein Pigment/Bindemittel-Verhältnis von 1 : 3, einen pH-Wert von 3, organisch gebundenes Diphosphorpentoxid in einer Menge von 4 Gew.-%, bezogen auf den Festkörper, und anorganisch gebundenes Diphosphorpentoxid in einer Menge von 17 Gew.-%, bezogen auf den Festkörper, auf. Der Beschichtungsstoff 1 war unter Ausschluss von aktinischer Strahlung mindestens einen Monat lang völlig lagerstabil. Er war hervorragend für die Herstellung von Primerlackierungen geeignet.

Beispiel 2

Die Herstellung des Beschichtungsstoffs 2

Beispiel 1 wurde wiederholt, mit dem Unterschied, dass

- an Stelle von 17,5 Gewichtsteilen deionisiertem Wasser 9 Gewichtsteile und

- an Stelle von 30 Gewichtsteilen Aluminiumpolyphosphat 40 Gewichtsteile Zinkpolyphosphat (75 Gew.-% in Wasser)

verwendet wurden.

Der Beschichtungsstoff 2 wies ebenfalls einen Festkörpergehalt von 85 Gew.-%, ein Pigment/Bindemittel-Verhältnis von 1 : 3, einen pH-Wert von 3, organisch gebundenes Diphosphorpentoxid in einer Menge von 4 Gew.-%, bezogen auf den Festkörper, und anorganisch gebundenes Diphosphorpentoxid in einer Menge von 17 Gew.-%, bezogen auf den Festkörper, auf. Der Beschichtungsstoff 2 war unter Ausschluss von aktinischer Strahlung mindestens einen Monat lang völlig lagerstabil. Er war hervorragend für die Herstellung von Primerlackierungen geeignet.

Beispiele 3 bis 8

Die Herstellung von Primerlackierungen mit Hilfe des Beschichtungsstoffs 1 gem. Beispiel 1

5

Als Substrate wurden nicht vorbehandelten Stahlbleche aus HDG(hot dipped galvanized)-Stahl der Firma Chemetall verwendet.

10

Bei Beispiel 3 wurde der Beschichtungsstoff 1 in einer Schichtdicke von 4 bis 6 μm aufgetragen. Das darin enthaltene Wasser wurde während einer Minute bei 80 °C verdampft. Die resultierende Schicht wurde mit UV-Strahlung einer Dosis von 1.000 mJcm^{-2} gehärtet.

15

Bei Beispiel 4 wurde der Beschichtungsstoff 1 in einer Schichtdicke von 1 bis 2 μm aufgetragen. Das darin enthaltene Wasser wurde während einer Minute bei 80 °C verdampft. Die resultierende Schicht wurde mit UV-Strahlung einer Dosis von 300 mJcm^{-2} partiell gehärtet. Die partiell gehärtete Schicht wurde mit dem Beschichtungsstoff 1 in einer Schichtdicke von 4 bis 6 μm beschichtet. Das darin enthaltene Wasser wurde ebenfalls während einer Minute bei 80 °C verdampft.

20

Anschließend wurden die beiden Schichten mit UV-Strahlung einer Dosis von 1.000 mJcm^{-2} vollständig gehärtet.

25

Bei Beispiel 5 wurde der Beschichtungsstoff 1 in einer Schichtdicke von 1 bis 2 μm aufgetragen. Das darin enthaltene Wasser wurde während einer Minute bei 80 °C verdampft. Die resultierende Schicht wurde mit UV-Strahlung einer Dosis von 300 mJcm^{-2} partiell gehärtet. Die partiell gehärtete Schicht wurde mit einem handelsüblichen, lösemittelfreien, UV-härtbaren Klarlack der Reihe CD 97 der Firma BASF Coatings AG mit einer Schichtdicke von 4 bis 5 μm beschichtet. Anschließend wurden die beiden Schichten mit UV-Strahlung einer Dosis von

30

1.000 mJcm^{-2} vollständig gehärtet.

Alle Beschichtungen der Beispiele 3 bis 5 wiesen einen hervorragenden optischen Gesamteindruck auf.

Für die Beispiele 6 bis 8 wurden die Beschichtungen der Beispiele 3 bis 5 mit einem handelsüblichen, lösemittelhaltigen Coil-Coating-Decklack der Reihe CD 27 der Firma BASF Coatings AG beschichtet. Die Decklacksschichten wurden
5 thermisch gehärtet.

Die beschichteten Probetafeln der Beispiele 3 bis 8 wurden angeritzt und dem Salzsprühtest unterworfen. Die Probetafeln der Beispiele 3 bis 5 zeigten nach 168 Stunden noch keinerlei nachteilige Veränderungen, wie Weisskorrosion oder
10 Delamination. Die Probetafeln der Beispiele 6 bis 8 zeigten nach 504 Stunden auch noch keine nachteiligen Veränderungen, wie Weisskorrosion oder Delamination. Dies untermauerte, dass die Primerlackierungen eine hervorragende Korrosionsschutzwirkung aufwiesen.

15 Alle Beschichtungen der Beispiele 3 bis 7 konnten problemlos und ohne Beschädigung verformt werden (T-Bend-Test: T1-1,5). Die Verformbarkeit der Beschichtung des Beispiels 8 war noch besser (T-Bend-Test: T0-0,5).

Die Beschichtungen der Beispiele 3 bis 7 erfüllten die Anforderungen der Klasse
20 IV der Spezifikation der Firma Usinor für Bauteile für die Außenanwendung; die Beschichtung des Beispiels 8 erfüllte sogar die Anforderungen der Klasse VI Spezifikation.

Beispiele 9 bis 14

25

Die Herstellung von Primerlackierungen mit Hilfe des Beschichtungsstoffs 2 gem. Beispiel 2

Für die Beispiele 9 bis 14 wurden die Beispiele 3 bis 8 wiederholt, mit dem
30 Unterschied, dass an Stelle des Beschichtungsstoffs 1 gem. Beispiel 1 der Beschichtungsstoff 2 gem. Beispiel 2 verwendet wurde. Es wurden die gleichen hervorragenden Ergebnisse wie bei den Beispielen 3 bis 8 erhalten.

Patentansprüche

1. Mit aktinischer Strahlung härtbarer, von organischen Lösemitteln im wesentlichen oder völlig freier, flüssiger Beschichtungsstoff in Form einer Wasser-in-Öl-Dispersion und eines pH-Werts < 5 , enthaltend
 - (A) mindestens einen Bestandteil, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus niedermolekularen, oligomeren und polymeren organischen Verbindungen, die mindestens eine mit aktinischer Strahlung aktivierbare Gruppe enthalten, sowie luft- und oxidativ trocknenden Alkydharzen,
 - (B) mindestens einen sauren Ester von Polyphosphorsäure und mindestens einer Verbindung (b 1), enthaltend mindestens eine Hydroxylgruppe und mindestens eine mit aktinischer Strahlung aktivierbare Gruppe,
 - (C) mindestens einen sauren Ester von Monophosphorsäure und mindestens einer Verbindung (c 1), enthaltend mindestens eine Hydroxylgruppe und mindestens eine mit aktinischer Strahlung aktivierbare Gruppe, und
 - (D) mindestens ein saures, korrosionshemmendes Pigment auf der Basis von Polyphosphorsäure.
2. Beschichtungsstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass er, bezogen auf den Festkörper, 1 bis 10 Gew.-% an organisch gebundenem P_2O_5 enthält.
3. Beschichtungsstoff nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass er, bezogen auf den Festkörper, 5 bis 30 Gew.-% an anorganisch gebundenem P_2O_5 enthält.

4. Beschichtungsstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Mengenverhältnis von Pigment (D) zu Bestandteil (A) bei 1 : 0,5 bis 1 : 10 liegt.

5 5. Beschichtungsstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass er einen Festkörpergehalt von 70 bis 99 Gew.-% hat.

6. Beschichtungsstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Pigment (D) aus der Gruppe, bestehend aus saueren Aluminium- und Zinkpolyphosphaten, ausgewählt wird.

10

7. Beschichtungsstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die niedermolekulare, organische Verbindung (A) ein Reaktivverdünner ist.

15

8. Beschichtungsstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die oligomere oder polymere Verbindung (A) ein Oligo- oder Polyurethan ist.

20

9. Beschichtungsstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das luft- und oxidativ trocknende Alkydharz (A) eine Öllänge von 20 bis 60%; bezogen auf das Alkydharz (A), hat, wobei 45 bis 65 Equ.-% der in den ungesättigten Fettsäureresten vorhandenen olefinisch ungesättigten Doppelbindungen konjugiert sind,

25

10. Beschichtungsstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die mit aktinischer Strahlung aktivierbare Gruppe mindestens eine mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindung enthält.

30

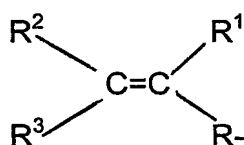
11. Beschichtungsstoff nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die aktinische Strahlung elektromagnetische Strahlung oder Korpuskularstrahlung ist.

12. Beschichtungsstoff nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die elektromagnetische Strahlung nahes Infrarot (NIR), sichtbares Licht, UV-Strahlung, Röntgenstrahlung und Gammastrahlung und die Korpuskularstrahlung Elektronenstrahlung, Protonenstrahlung, Alphastrahlung, Betastrahlung und Neutronenstrahlung umfasst.

13. Beschichtungsstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindung eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung und/oder -Dreifachbindung ist.

14. Beschichtungsstoff nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindung eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung ist.

15. Beschichtungsstoff nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass die mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindung in Gruppen der allgemeinen Formel I:



(I),

worin die Variablen die folgende Bedeutung haben:

R Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindung zum Kohlenstoffatom einer Carbonyloxygruppe und zweibindiger organischer Rest; und

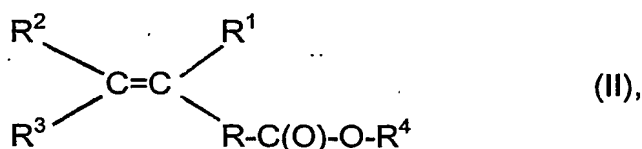
R¹, R²

und R³ Wasserstoffatom und organischer Rest;

wobei mindestens zwei der Reste R, R¹, R² und R³ cyclisch miteinander verknüpft sein können;

enthalten ist.

16. Beschichtungsstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindungen (b 1) und (c 1) aus der Gruppe, bestehend aus Carbonsäureestern der allgemeinen Formel II:



worin die Variablen R, R¹, R² und R³ die vorstehend angegebene Bedeutung haben und die Variable R⁴ für einen hydroxylgruppenhaltigen, einbindigen organischen Rest steht;

ausgewählt werden.

17. Polyester nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass der einbindige organische Rest R⁴ mindestens einen Rest, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus hydroxylgruppenhaltigen Alkyl-, Cycloalkyl- und Arylresten, enthält oder hieraus besteht.

18. Beschichtungsstoff nach einem der Ansprüche 13 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass die mit aktinischer Strahlung aktivierbare Gruppe eine (Meth)Acrylatgruppe ist.

19. Beschichtungsstoff nach einem der Ansprüche 13 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindungen (b 1) und (c 1) aus der Gruppe der Hydroxyalkyl(meth)acrylate ausgewählt werden.

20. Beschichtungsstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass er mindestens einen Zusatzstoff (E) enthält.

21. Beschichtungsstoff nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass der Zusatzstoff (E) aus der Gruppe, bestehend aus Polyphosphorsäure, Trockenstoffen, von den Pigmenten (D) verschiedenen, organischen und anorganischen, farbigen und unbunten, optisch effektgebenden, elektrisch leitfähigen, magnetisch abschirmenden und fluoreszierenden Pigmenten, transparenten und opaken, organischen und anorganischen Füllstoffen, Nanopartikeln, von den Bestandteilen (A) verschiedenen, oligomeren und polymeren Bindemitteln, UV-Absorbern, Lichtschutzmitteln, Radikalfängern, Photoinitiatoren, Entlüftungsmittel, Slipadditive, Polymerisationsinhibitoren, Entschäumern, von den Bestandteilen (C) verschiedenen Emulgatoren und Netzmitteln, Haftvermittlern, Verlaufsmitteln, Filmbildehilfsmitteln, rheologiesteuernenden Additiven und Flammenschutzmitteln, ausgewählt wird.

22. Verfahren zur Herstellung eines Beschichtungsstoffs gemäß einem der Ansprüche 1 bis 21 durch Vermischen seiner Bestandteile und Homogenisieren der resultierenden Mischung, dadurch gekennzeichnet, dass man

(1) mindestens ein Pigment (D) mit einem Teil von mindestens einem Ester (B), mindestens einem Ester (C), Wasser sowie einem Teil des Bestandteils oder der Bestandteile (A) vermischt und die resultierende Mischung auf einem Mahlaggerat gemahlen, wodurch eine Pigmentanreicherung (1) resultiert,

(2) einen weiteren Teil des Bestandteils oder der Bestandteile (A) sowie einen weiteren Teil von mindestens einem Ester (C) miteinander vermischt und die resultierende Mischung homogenisiert, wodurch die Komplettiermischung (2) resultiert, und

(3) wonach man die Pigmentanreicherung (1) und die Komplettiermischung (2) miteinander vermischt und die resultierende Mischung homogenisiert, wodurch der Beschichtungsstoff (3) resultiert.

23. Verfahren nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, dass man die Pigmentanreibung (1) und die Komplettiermischung (2) in einem Mengenverhältnis von (1) : (2) = 3 : 1 bis 0,33 : 1 miteinander vermischt.

5 24. Verfahren nach Anspruch 22 oder 23, dadurch gekennzeichnet, dass man zur Herstellung der Pigmentanreibung (1) als Bestandteile (A) mindestens ein Alkydharz und mindestens eine niedermolekulare, organische Verbindung verwendet.

10 25. Verfahren nach einem der Ansprüche 22 bis 24, dadurch gekennzeichnet, dass man zur Herstellung der Komplettiermischung (2) als Bestandteile (A) mindestens ein Alkydharz, mindestens eine niedermolekulare, organische Verbindung und mindestens eine oligomere oder polymere, organische Verbindung verwendet.

15 26. Verfahren nach einem der Ansprüche 22 bis 25, dadurch gekennzeichnet, dass man zur Herstellung der Pigmentanreibung (1) und der Komplettiermischung (2) mindestens einen Zusatzstoff (E) verwendet.

20 27. Verfahren nach Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, dass man zur Herstellung der Pigmentanreibung (1) als Zusatzstoffe (E) mindestens einen vom Ester (C) verschiedenen Emulgator oder ein von (C) verschiedenes Netzmittel sowie mindestens eine Art von Nanopartikeln verwendet.

25 28. Verfahren nach Anspruch 26 oder 27, dadurch gekennzeichnet, dass man zur Herstellung der Komplettiermischung (2) als Zusatzstoffe (E) Polyphosphorsäure, mindestens einen Photoinitiator und mindestens einen Trockenstoff verwendet.

30 29. Verwendung des Beschichtungsstoffs gemäß einem der Ansprüche 1 bis 21 oder des mit Hilfe des Verfahrens gemäß einem der Ansprüche 22 bis 28 hergestellten Beschichtungsstoffs zur Herstellung Coil-Coatings.

30. Verwendung nach Anspruch 29, dadurch gekennzeichnet, dass die Coil-Coatings haftfeste, korrosionshemmende Primerschichten sind.

Zusammenfassung

Mit aktinischer Strahlung härtpbarer, von organischen Lösemitteln im wesentlichen oder völlig freier, flüssiger Beschichtungsstoff in Form einer Wasser-in-Öl-

5 Dispersion und eines pH-Werts < 5 , enthaltend

10 (A) mindestens einen Bestandteil, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus niedermolekularen, oligomeren und polymeren organischen Verbindungen, die mindestens eine mit aktinischer Strahlung aktivierbare Gruppe enthalten, sowie luft- und oxidativ trocknenden Alkydharzen,

(B) mindestens einen sauren Ester von Polyphosphorsäure und mindestens einer Verbindung (b 1), enthaltend mindestens eine Hydroxylgruppe und mindestens eine mit aktinischer Strahlung aktivierbare Gruppe,

15 (C) mindestens einen sauren Ester von Monophosphorsäure und mindestens einer Verbindung (c 1), enthaltend mindestens eine Hydroxylgruppe und mindestens eine mit aktinischer Strahlung aktivierbare Gruppe, und

20 (D) mindestens ein saures, korrosionshemmendes Pigment auf der Basis von Polyphosphorsäure;

Verfahren zu seiner Herstellung und seine Verwendung als Coil-Coating-Primer..

25

30